

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 40 526 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 25 D 3/48

⑳ Aktenzeichen: P 40 40 526.5
㉔ Anmeldetag: 18. 12. 90
㉕ Offenlegungstag: 20. 6. 91

DE 40 40 526 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
19.12.89 CH 4544/89

㉚ Anmelder:
H. E. Finishing S.A., La-Chaux-de-Fonds, Neuenburg
/ Neuchâtel, CH

㉛ Vertreter:
Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzeli, W., Dipl.-Ing.;
Kottmann, D., Dipl.-Ing, Pat.-Anwälte, 8000 München

㉚ Erfinder:
Emmenegger, Heinz, La-Chaux-de-Fonds, CH

⑤4 Bad zur galvanischen Abscheidung von Goldlegierungen

⑤7 Ein Bad zum galvanischen Abscheiden einer Goldlegierung, in der das Gold als Au(III) Cyanidkomplex vorliegt, enthält die anderen Legierungselemente als Salze von Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren mit einer Kohlenstoffkette von 1-6 C-Atomen sowie zumindest eine Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäure.
Dieses Bad kann unter Verwendung von Gleichstrom oder von pulsierendem Strom betrieben werden.

DE 40 40 526 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Abscheidungsbad für Goldlegierungen, in welchen das Gold in Form von Cyanidkomplexen des Au(III) vorliegt und betrifft im besonderen die gleichzeitige Abscheidung von Gold mit einem oder mehreren Elementen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinn, Indium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Gallium, Selen und Tellur. Diese Legierungen, in denen der Goldgehalt vorzugsweise zwischen 50 und 99 Gew.-% liegt, sind in einem sehr weiten Bereich verwendbar, im besonderen bei der Dekoration, Schmuck, Elektrotechnik etc.

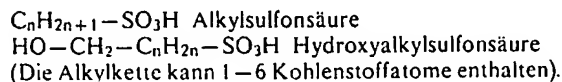
Es sind bereits eine Vielzahl von Arten solcher Bäder für die galvanische Abscheidung von Goldlegierungen bekannt, die alkalisch, neutral oder sauer und sogar sehr sauer sein können. In diesen bekannten Bädern liegt das Gold im allgemeinen in alkalischer Form eines Aurocyanides vor, z. B. in Form von $\text{KAu}(\text{CN})_2$, worin das Gold im Au(I)-Zustand vorliegt und das im alkalischen oder schwach sauren bis zu einem pH von 3,5 stabil ist. Kürzlich wurde ein anderer Cyanidkomplex verwendet, das Auricyanid, beispielsweise $\text{KAu}(\text{CN})_4$, worin sich das Gold im Zustand Au(III) befindet und das bis zu einem pH nahe 0 stabil ist und so Bäder von sehr saurer Beschaffenheit ermöglicht. Auf alle Fälle ist es zur Abscheidung einer Legierung notwendig, daß nicht nur das Gold, sondern auch die Legierungsmetalle, die sich in den Komplexen befinden, in einem stark sauren Milieu stabil sind, was nicht ohne weiteres zu erreichen ist.

Bäder zur galvanischen Abscheidung von Goldlegierungen, die Komplexe des trivalenten Goldes verwenden, sind bereits beschrieben, z. B. in den Patentschriften DE-PS 26 58 003 und GB-PS 15 67 200, in denen das Gold in Form von $\text{KAu}(\text{CN})_4$ und das Zinn, das Legierungsmetall, in Form von Halogenkomplexen vorliegt. Die Acidität des Bades wird mittels Salzsäure erreicht, die eine starke Entwicklung des sehr toxischen Chlors bei der Elektrolyse bewirkt. Die Patentschriften EP 00 37 535, DE 30 12 999 und US 43 91 679 beschreiben ebenfalls ein Bad, in dem das Gold ebenfalls in Form von $\text{KAu}(\text{CN})_4$ vorliegt, und die verschiedenen Legierungsmetalle in Form von Amin oder Aminocarboxylkomplexen vorliegt. Die Acidität wird mittels Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Zitronensäure erhalten. Diese Bäder erweisen sich als wenig stabil und beim Gebrauch wird in den Amino- und Aminocarboxylsäurekomplexen das dreiwertige Gold in einwertiges reduziert, das in Form von unlöslichem Goldeyanid ausfällt. Die Patentschriften US 46 34 505 und DE 35 09 367 beschreiben ein anderes Bad, in welchem das Gold in Form von $\text{KAu}(\text{CN})_4$ und das Zinn in Form von Oxalatozinnkomplexen vorliegt und das ausreichend stabil ist. Nickel und Kobalt werden in Form von Sulfaten eingesetzt. Die Acidität wird durch die Oxalsäure erreicht. Schließlich beschreiben die DE-PS 35 05 473 und US-PS 46 17 096 ein Bad zum Abscheiden von Legierungen aus Gold und Indium, in welchem das Gold aus $\text{KAu}(\text{CN})_4$ und das Indium als Sulfat vorliegt. Die Acidität dieses Bades wird durch Schwefelsäure eingestellt.

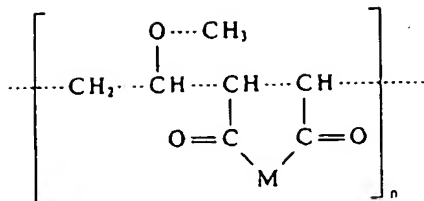
Die Erfindung hat zum Ziel, die zuvor geschilderten Nachteile dieser bekannten Galvanisierungsbäder zu überwinden und ein Bad bereitzustellen, welches Gold in Form von Au(III)-Komplexen enthält und in welchem die Legierungselemente als besonders stabile Komplexe im stark sauren Bereich vorliegen.

Das erfindungsgemäße Bad, mit dem dieses Ziel erreicht wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß es das oder die anderen Legierungselemente als Salze von Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren enthält, die eine Kohlenstoffkette von 1–6 Kohlenstoffatomen aufweisen sowie mindestens eine Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäure.

Die vorliegende Erfindung betrifft besonders stabile galvanische Bäder, mit denen Goldlegierungen abgeschieden werden können. In diesen Bädern wird das Gold als dreiwertiger Cyanidkomplex eingeführt, der z. B. das Auricyanid des Kaliums $\text{KAu}(\text{CN})_4$, des Natriums $\text{NaAu}(\text{CN})_4$ oder des Ammoniums $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CN})_4$ oder auch noch der Cyanochloridkomplex $\text{KAu}(\text{CN})_3\text{Cl}$ sein kann. Die verschiedenen, mit dem Gold zur Ausbildung der Legierungen gemeinsam abgeschiedenen Elemente, werden in das Bad als Alkylsulfonate oder als Hydroxyalkylsulfonate dieser Metalle eingesetzt. Diese Salze erweisen sich im pH-Bereich von 0,1–7 als wesentlich stabiler als die bislang bekannten Salze. Diese Alkylsulfonate oder Hydroxyalkylsulfonate werden durch Einwirkung der entsprechenden Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren auf die Hydroxide oder Carbonate der verschiedenen Elemente erhalten, die in der Legierung vorliegen sollen, d. h. Zinn, Indium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Gallium, Selen und/oder Tellur. Die zu verwendenden Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren werden durch die folgenden allgemeinen Formeln dargestellt:



Der pH der erfindungsgemäßen Bäder wird mit den Alkylsulfon- und Hydroxyalkylsulfonsäuren eingestellt und kann je nach den vorliegenden Metallen zwischen 0,1 und 7 variieren. Diese Bäder sind folglich völlig frei von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Phosphoriger Säure, Aminophosphorsäure oder Aminokohlensäure sowie deren Salze. Den erfindungsgemäßen Bädern können auch Komplexbildner zugesetzt werden, wie z. B. ein Poly-(Methyl-Vinyl-Ether) von Maleinhydrid der allgemeinen Formel



worin M ein bivalentes Metall ist, z. B. Sn, In, Co, Ni, Cu, Cd, Ga, Se, Te, etc. und n diejenige Zahl angibt, wie oft die durch die Klammer gekennzeichnete Gruppe in der Polymerkette wiederholt wird, z. B. von 2—50.

Diese Komplexbildner wirken auch als Benetzungsmittel und vermindern damit die Oberflächenspannung des Bades und ermöglichen es, eine höhere Stromdichte zu verwenden als bei ihrer Abwesenheit. Auch ohne die Poly-(Methyl-Vinyl-Ether) des Maleinanhydrids arbeiten die Bäder normalerweise mit Stromdichten zwischen 0,5 und 2,5 A/dm². Die Zugabe dieser Komplexbildner ermöglicht jedoch die Verwendung von Stromdichten bis 10 A/dm², also bis zum 4fachen. Diese chemischen Verbindungen wirken gleichzeitig als Komplexbildner und oberflächenaktives Mittel und haben daher bei der gleichzeitigen Abscheidung von Metallegierungen des Goldes eine doppelte Wirkung, und zwar bewirken sie ein Abschaltungspotential, das nahe bei demjenigen des Goldes liegt und ermöglichen so die gleichzeitige Abscheidung und erleichtern zudem die Eliminierung von Wasserstoffblasen, die sich bei der Elektrolyse bilden.

Im besonderen können die erfindungsgemäßen Bäder beispielsweise enthalten: von 0,1 bis 20 g/l Gold als dreiwertige Goldkomplexe der Formeln $\text{KAu}(\text{CN})_4$, $\text{NaAu}(\text{CN})_4$, $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CN})_4$ oder noch $\text{KAu}(\text{CN})_2\text{Cl}_2$, von 5 mg/l—50 g/l eines oder mehrere der folgenden Metalle: Zinn, Indium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Gallium, Selen und Tellur als Salze von Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren mit einer Kohlenstoffkette, die vorzugsweise von 1—6 Kohlenstoffatome aufweist sowie 0,1—20 g/l eines copolymeren Methyl-Vinyl-Ethers von Maleinanhydrid.

Die erfindungsgemäßen Bäder können mit einer Stromdichte von 0,1—20 A/dm² und bei einer Temperatur von 20°C—80°C verwendet werden, was eine große Variationsbreite dieser beiden Parameter bedeutet. Der pH kann zwischen 0,1—7 und vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 gewählt werden, je nach der Verwendung des Bades und je nach den Metallen, die in der abgeschiedenen Legierung vorliegen. Die Einstellung des pH's wird mittels Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren bewirkt, die eine Kohlenstoffkette von 1—6 Kohlenstoffatomen aufweisen. Um einen pH-Wert nahe von 0 einzustellen, ist es notwendig, dem Bad diese Säure in 70- oder 90%iger Lösung zuzusetzen.

Um eine bessere Haftung der abgeschiedenen Goldlegierung auf nichtoxidiertem Stahl oder einer anderen passiven Oberfläche zu erreichen, wird vorzugsweise ein pH zwischen 0 und 1 gewählt. Wenn eine dicke Schicht auf einen nicht passiven Träger erhalten werden soll, können Bäder mit einem pH von 1—7 verwendet werden. Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß die Wirkung um so besser ist, je höher der pH ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung sowie verschiedene Möglichkeiten zur Abscheidung von Goldlegierungen mittels des zuvor beschriebenen Bädern mit verschiedenen Zusammensetzungen näher erläutern.

Beispiel 1

Ein Plättchen aus nichtoxidiertem Stahl $18/8$ wurde zuerst entfettet, und dann elektrolytisch depassiviert. Es wurde dann vorvergoldet (predorée) und ohne Zwischenspülung mit einer Stromdichte von 4 A/dm² (Anoden aus platinisiertem Titan) bei einer Dauer von 4 Min. und bei 20°C in einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung behandelt.

Gold (in Form von $\text{KAu}(\text{CN})_4$)	2,0 g/l
Äthansulfonsäure	90 ml/l
Kobalt (in Form von Kobaltäthansulfonat)	0,5 g/l
pH	0,3

Der erhaltene Überzug ist besonders gleichförmig und festhaftend.

Beispiel 2

Ein Plättchen aus nichtoxidiertem Stahl $18/8$ wurde zuerst entfettet, dann unter Strom entpassiviert und direkt bei einer Stromdichte von 4 A/dm² (platinisierte Titananoden) 4 Min. lang bei 20°C in einem Bad der folgenden Zusammensetzung vorvergoldet:

Gold (als $\text{KAu}(\text{CN})_4$)	2,0 g/l
Propansulfonsäure	80 ml/l
Nickel (als Nickelpropansulfonat)	0,5 g/l
Poly-(Methyl-Vinyl-Ether der Maleinsäure)	2 g/l
pH	0,2

Der erhaltene Überzug ist außergewöhnlich gleichmäßig und festhaftend.

Beispiel 3

- 5 Ein Plättchen aus nichtoxidiertem Stahl $18/8$ wurde zuerst entfettet und unter Strom entpassiviert und dann direkt bei einer Stromdichte von 4 A/dm^2 (platinierter Titananoden) für eine Dauer von 4 Min. bei 20°C in einem Bad der folgenden Zusammensetzung vergoldet:

Gold (als KAu(CN)_4)	1 g/l
10 Hydroxypropansulfonsäure 80%ig	100 ml/l
Zinn (IV) (als Zinnsalz der Hydroxypropansulfonsäure)	0,5 g/l
pH	0,2

- 15 Der erhaltene Überzug ist außergewöhnlich gleichmäßig und festhaftend.

Beispiel 4

- 20 Ein Messingplättchen wurde zuerst entfettet und dann mit einer Stromdichte von $2,5 \text{ A/dm}^2$ (platinierter Titananode) bei 20°C in einem Bad der folgenden Zusammensetzung vergoldet:

Gold (als KAu(CN)_4)	8 g/l
Methansulfonsäure	20 ml/l
Kobalt (als Kobaltmethansulfonat)	0,2 g/l
25 pH	1,2

- 30 Der erhaltene Überzug ist einwandfrei gleichförmig, glänzend und festhaftend. Die Abscheidungsgeschwindigkeit beträgt $1 \mu\text{m}$ in 12 Min.

Beispiel 5

- 35 Ein Messingplättchen wurde zuerst entfettet und dann mit einer Stromdichte von $2,5 \text{ A/dm}^2$ (platinierter Titananode) bei 20°C in einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung vergoldet:

Gold (als KAu(CN)_4)	8 g/l
Mehansulfonsäure	20 ml/l
Indium (als Indiummethansulfonat)	1 g/l
40 pH	1,2

- Der erhaltene Überzug ist außergewöhnlich gleichförmig, glänzend und festhaftend. Die Abscheidungsgeschwindigkeit betrug $1 \mu\text{m}$ in 12 Min.

Beispiel 6

- 45 Ein Messingplättchen wurde zuerst entfettet und dann bei einer Stromdichte von 3 A/dm^2 5 Min. lang bei 20°C in einem Bad der folgenden Zusammensetzung vergoldet:

50 Gold (als KAu(CN)_4)	1 g/l
Nickel (als Nickelhydroxypropansulfonat)	0,2 g/l
Indium (als Indiumhydroxypropansulfonat)	0,2 g/l
Hydroxypropansulfonsäure (60%)	100 ml/l
55 pH	0,1

Der erhaltene Überzug aus einer Au-Ni-In-Legierung ist außergewöhnlich gleichmäßig und festhaftend.

Beispiel 7

- 60 Eine Messingplatte wurde zuerst entfettet und dann bei einer Stromdichte von 4 A/dm^2 bei einer Dauer von 5 Min. bei 20°C in einem Bad der folgenden Zusammensetzung vergoldet:

65

Gold (als $\text{KAu}(\text{CN})_4$)	2 g/l
Nickel (als Nickelmethansulfonat)	0,2 g/l
Indium (als Indiummethansulfonat)	0,2 g/l
Methansulfonsäure (70%)	90 ml/l
pH	0,4

5

Der erhaltene Überzug aus einer Au-Ni-In-Legierung ist außergewöhnlich gleichförmig und festhaftend.

Schließlich muß auch ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vergoldungsbäder hervorgehoben werden, und zwar, daß diese mit einem pulsierenden Strom betrieben werden können, z. B. bei einem Durchtrittsfaktor (rapport de passage) von 10—90% und einer Frequenz von 1 Hz—10 KHz.

10

Beispiel 8

Ein Plättchen aus nichtoxidiertem Stahl wird in dem gleichen Bad wie Beispiel 1 behandelt, jedoch wird ein pulsierender Strom mit einer durchschnittlichen Stromdichte von 3 A/dm^2 (Titananoden) und einem Durchtrittsfaktor von 40% bei einer Frequenz von 100 Hz und einer Dauer von 6 Min. bei 20°C angewendet. Der so erhaltene Überzug ist glänzend, außergewöhnlich gleichmäßig und festhaftend.

15

Patentansprüche

20

1. Bad zur galvanischen Abscheidung von Goldlegierungen, in welchen das Gold als Au(III) Cyanidkomplex vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, daß es das/die anderen Legierungselemente als Salze von Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren enthält, die eine Kohlenstoffkette von 1—6 C-Atomen aufweisen, sowie zumindest eine Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäure.
2. Galvanisches Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine solche Menge an Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäure enthält, daß der pH des Bades 0,1—7 vorzugsweise 0,1—5 beträgt.
3. Galvanisches Bad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 50—99% Gold enthält und die anderen Legierungselemente ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Zinn, Indium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Gallium, Selen und Tellur.
4. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Au(III) -Cyanidkomplex das Auricyanid von K, Na oder Ammonium oder ein Cyanochloridkomplex der Formel $\text{KAu}(\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ist.
5. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuresalze Methansulfonat, Äthansulfonat, Propansulfonat oder Hydroxypropansulfonat sind.
6. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das/die Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäuren, mit denen der pH-Wert des Bades eingestellt wird, eine Kohlenstoffkette von 1—6 C-Atomen aufweisen.
7. Galvanisches Bad nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Propansulfonsäure und Hydroxypropansulfonsäure.
8. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen Komplexbildner enthält.
9. Galvanisches Bad nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe der copolymeren Methyl-Vinyl-Ether von Maleinanhydrid.
10. Galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,1—20 g/l Au, 5 mg/l—50 g/l eines oder mehrerer der Elemente ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sn, In, Co, Ni, Cu, Cd, Ga, Se und Te und 0,1—20 g/l zumindest eines Komplexmittels und eine solche Menge an Alkylsulfon- oder Hydroxyalkylsulfonsäure enthält, daß der pH zwischen 0,1 und 7 beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Goldüberzuges, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—10 und einen galvanischen Gleichstrom verwendet.
12. Verfahren zur Herstellung eines Goldüberzuges, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein galvanisches Bad nach einem der Ansprüche 1—10 und einen pulsierenden galvanischen Strom mit einem Durchtrittsfaktor von 10—90% und einer Frequenz von 1 Hz—10 KHz verwendet.

25

30

35

40

45

50

55

60

65